

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

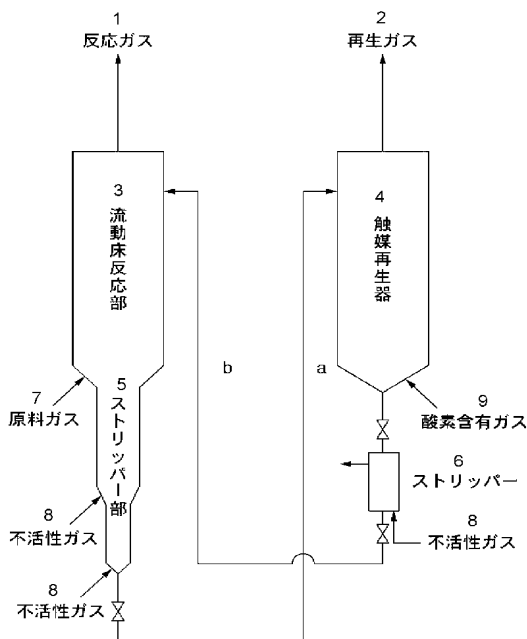
(10) 国際公開番号
WO 2005/075391 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 27/00, 29/04, 31/12, 45/27, 49/10, C07B 61/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001842
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 8 日 (08.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-033981 2004 年 2 月 10 日 (10.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 角田 隆 (TSUNODA, Takashi) [JP/JP]; 〒7100845 岡山県倉敷市西富井 1 0 8 6-2 9 Okayama (JP). 赤岸 賢治 (AKAGISHI, Kenji) [JP/JP]; 〒2110041 神奈川県川崎市中原区下小田中 2-4 1-1 5 Kanagawa (JP). 渡部 敦司 (WATANABE, Atsushi) [JP/JP]; 〒7000071 岡山県岡山市谷万成 2-9-5 9 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 3 3 1 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL AND/OR KETONE

(54) 発明の名称: アルコール及び／又はケトンを製造する方法



- 1 REACTION GAS
2 REGENERATION GAS
3 FLUID BED REACTION SECTION
4 CATALYST REGENERATOR
5 STRIPPER SECTION
6 STRIPPER
7 RAW MATERIAL GAS
8 INERT GAS
9 OXYGEN-CONTAINING GAS

(57) Abstract: A method for producing an alcohol, wherein a raw material containing at least one alkene is reacted in the presence of steam under the contact with an oxide catalyst in a gas phase, to produce an alcohol and/or ketone corresponding to said alkene, which comprises satisfying the following requirements: (a) the above oxide catalyst contains the oxide of molybdenum and/or tin, (b) the above reaction is carried out under a condition wherein molecular oxygen is not supplied and by the use of a system wherein said catalyst is circulated between a fluid bed reactor and a regenerator, and (c) a stripper section is provided on the way from the regenerator to the reactor.

(57) 要約: 本発明は、水蒸気の下、少なくとも 1 種のアルケンを含有する原料を気相で酸化触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法であって、(a) 前記酸化触媒がモリブデン及び／又はスズの氧化物を含有すること; (b) 前記反応を、分子状酸素を供給しない条件下で流動床反応器と再生器間で該触媒を循環させる方式で行うこと; 及び (c) 前記再生器から前記反応器までの間に、ストリッパ部を設けることの諸要件を満たす方法を提供する。



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アルコール及び／又はケトンを製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、水蒸気の存在下、酸化物触媒を用いて、気相でアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 水蒸気の存在下、気相反応により少なくとも1種のアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する例としては、プロピレンからのアセトンの製造、1-ブテン又は2-ブテンからのメチルエチルケトン (MEK) の製造、シクロヘキセンからのシロヘキサノンの製造、イソブテンからのtert-ブタノールの製造等が挙げられる。これらの生成物はいずれも化学出発原料や溶剤として工業上極めて重要な化学物質である。

上記の反応の従来技術には、主として、パラジウム化合物等の貴金属触媒を用いるワッカー型の反応と、モリブデン、タングステン、スズ、コバルト等の非貴金属の複合酸化物触媒を用いる反応が挙げられる。

[0003] 前者のワッカー型反応の例としては、パラジウム及び／又はパラジウム化合物と塩化銅をシリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を用いて、オレフィン、酸素、水蒸気の存在下でカルボニル化合物を製造する方法がある(例えば、特許文献1参照)。特許文献1の実施例には塩化パラジウムと塩化銅をシリカに担持した触媒を用いて、1-ブテンからメチルエチルケトン (MEK) を製造する記載がある。

他に塩化物を触媒に用いない例として、オレフィン類を水蒸気の存在下に酸素又は酸素含有気体によって気相酸化してアセトアルデヒド又はケトン類を製造するに際し、パラジウム塩及びバナジル塩を活性炭に担持させた触媒を使用する方法がある(例えば、特許文献2参照)。特許文献2の実施例には硫酸パラジウムと硫酸バナジルを活性炭に担持した触媒を用いて、プロピレンからアセトンを製造する記載がある。

[0004] しかしながら、これらの触媒は非常に高価な貴金属を用いる上、本発明者らの追試によれば、両触媒共に短時間で活性劣化が認められた。

一方、非貴金属の複合酸化物触媒を用いる後者の反応の例としては、モリブデン酸化物と均一に担体に分布した微粒子状のスズ酸化物とからなる触媒を用いて、オレフィンと酸素とを水蒸気の存在下で反応させる方法がある(例えば、特許文献3参照)。特許文献3の実施例には二酸化スズと三酸化モリブデンをシリカに担持した触媒を用いて、プロピレンからアセトンを製造する記載がある。

[0005] また、類似の触媒を用いた例として、酸化モリブデン、酸化スズ、特定量のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を担体に担持させた触媒を用いて、オレフィンと蒸気との混合物を反応させる方法がある(例えば、特許文献4参照)。特許文献4の実施例には二酸化スズ、三酸化モリブデン、ナトリウムをシリカに担持した触媒を用いて、トランスブテンからMEKを製造する記載がある。

[0006] 他に、類似の触媒を用い、反応原料中に酸素を少量含むオレフィンと水蒸気からなるガスと、酸素を多量に含むガスとを交互に触媒に接触させる方法がある(例えば、特許文献5参照)。特許文献5の実施例には二酸化スズ、三酸化モリブデンをシリカに担持した触媒を用いて、n-ブテンからMEKを製造する記載がある。

しかしながら、上記の各特許文献においては反応を固定床で行った例が多く、触媒を流動床反応器と再生器間を循環させる方式で行う反応に関し、満足のいく結果が得られていなかった。

特許文献1:特開昭49-72209号公報

特許文献2:特開昭59-163335号公報

特許文献3:特公昭47-8046号公報

特許文献4:特開昭49-61112号公報

特許文献5:特公昭49-34652号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、水蒸気の存在下に、酸化物触媒を用いて、気相で少なくとも1種のアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応において、触媒活性を一定に保ちながら、極めて高い選択率で目的生成物を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、(a)モリブデン及び／又はスズの酸化物を含有する酸化物触媒を用い、(b)上記反応を、分子状酸素を供給しない条件下で、流動床反応器と再生器間で触媒を循環させる方式で実施する際、(c)再生器から流動床反応器までの間にストリッパ部を設けることがその目的に適合しうることを見いだし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は下記に示された製造方法に関する。

[0009] (1)水蒸気の存在下、少なくとも1種のアルケンを含有する原料を気相で酸化物触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法であって、以下の(a)～(c)の要件を満たす上記方法：

(a)前記酸化物触媒がモリブデン及び／又はスズの酸化物を含有すること；

(b)前記反応を、分子状酸素を供給しない条件下で流動床反応器と再生器間で該触媒を循環させる方式で行うこと；及び

(c)前記再生器から前記反応器までの間に、ストリッパ部を設けること。

[0010] (2)更に、前記反応器から前記再生器までの間に、ストリッパ部を設ける、(1)に記載の方法。

(3)前記少なくとも1種のアルケンが1-ブテン及び／又は2-ブテンである、(1)又は(2)に記載の方法。

(4)前記酸化物触媒に含まれるモリブデンとスズの原子比 $X\{\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})\}$ ；ここでMoは該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、Snは該酸化物触媒中のスズの原子数である。}が、 $0 \leq X < 0.50$ の範囲である、(1)～(3)のいずれかに記載の方法。

(5)前記酸化物触媒に含まれるモリブデンとスズの原子比 $X\{\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})\}$ ；ここでMoは該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、Snは該酸化物触媒中のスズの原子数である。}が、 $0.01 \leq X \leq 0.24$ の範囲である、(1)～(3)のいずれかに記載の方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、不要な原料の損失を低減し、目的生成物の選択率を高めたアル

ケンからアルコール及び／又はケトンの製造方法が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法に用いられる触媒は、モリブデン及び／又はスズの酸化物を含有する触媒

である。

これらの酸化物は、単独で用いても良いが、モリブデンとスズの酸化物の両方を機械的混合及び／又は複合酸化物として用いることにより、触媒活性や目的生成物の選択率を向上させる効果がありより好ましい。また、触媒活性や目的生成物の選択率の更なる向上のために、他元素の酸化物を添加することもできる。周期律表第4族、第5族、第6族、第8族、第9族、第10族、第11族、第14族、第15族に属する元素が好ましく、より好ましくは、第4族元素がチタン、ジルコニウムであり、第5族元素がバナジウム、ニオブであり、第6族元素がタングステン、クロムであり、第8族元素が鉄であり、第9族元素がコバルトであり、第10族元素がニッケルであり、第11族元素が銅であり、第14族元素が鉛であり、第15族元素がビスマス、アンチモン、リンである。ここで云う周期律表とは、化学便覧基礎編I改訂4版(日本化学会編、丸善、1993年)I-56頁記載の18族型元素周期律表のことである。微量であれば、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等のアルカリ金属やマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属の酸化物を更に添加しても良い。

[0013] また、これらの酸化物は適切な担体に担持して用いることがより好ましい。担体としてはシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、チタニア、シリカチタニア、ジルコニア、シリカジルコニア等の無機酸化物が好ましく、特に好ましくはシリカである。更に、触媒の機械的強度を増すためにカオリン、タルク等の粘土を添加しても良い。

該酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有する場合、モリブデンとスズの原子比 $X\{\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})\}$;ここでMoは該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、Snは該酸化物触媒中のスズの原子数である。}が、 $0 \leq X < 0.50$ の範囲が好ましい($X=0$ とはMoの酸化物が含まれていない場合である)。より好ましくは $0.01 \leq X \leq 0.24$ の範囲であり、より更に好ましくは $0.05 \leq X \leq 0.24$ の範囲であり、特に

好ましくは $0.08 \leq X \leq 0.15$ の範囲である。

- [0014] 該原子比 X は0以上であるが、触媒活性の点から0よりも大きいことが好ましい。また、触媒を焼成する際にモリブデンの結晶が触媒外部に析出する傾向を防ぐため、及び触媒の流動性の低下を防ぐため0.50未満であることが好ましい。

以下、本発明に用いる酸化物触媒の調製方法について詳細に述べる。

触媒調製は、主に1)触媒原料溶液の調製工程、2)原料溶液の乾燥工程及び触媒前駆体の焼成工程から成る。

1)触媒原料溶液の調製工程

触媒の活性種である酸化物(以降、用語「酸化物」は複合酸化物も包含するものとする。)を形成する原料の化学的形態に特に制限はない。好ましくは、200〜1000℃において酸化物を形成する塩、化合物を用いる。例えば、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩、塩化物、水酸化物等である。また、市販の酸化物をそのまま用いることもできる。

- [0015] 通常、原料の1種以上を水又は適切な溶媒に、20〜80℃で十分に溶解させる。この時原料の溶解度を高めるため、溶液の液性を酸性又はアルカリ性に制御しても良い。難溶性の場合は過酸化水素等を添加する場合もある。

原料溶液はそのまま乾燥しても良いが、前述の様に適切な担体に担持させるべく、担体成分を含有する粉末、溶液、ゾル、ゲル等と十分混合することが好ましい。

この時、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等を酸化物原料として用いる場合には、後の焼成工程で腐食性ガスが発生するために、アンモニア水を添加し水酸化物に変換することが好ましい。更に粘度等を調節するために、混合液の液性を酸性やアルカリ性に調整しても良い。

- [0016] 2)触媒原料溶液の乾燥工程・触媒前駆体の焼成工程

この工程は、上記触媒原料溶液(以降、用語「触媒原料溶液」は担体成分を含む場合も包含するものとする。)から乾燥により溶媒を除去し触媒前駆体を得、その後焼成等の処理をして酸化物触媒に変換する工程より成る。

触媒原料溶液の乾燥方法に特に制限はない。例えば、エバポレーターで触媒原料溶液から減圧下に50〜90℃で溶媒を除去後、真空乾燥器にて50〜150℃で1〜4

8時間乾燥する方法;150〜300℃に加熱したホットプレート上に触媒原料溶液をノズルで吹き付け乾燥する方法;スプレードライヤー(噴霧熱風乾燥器)を用いて乾燥する方法等が挙げられる。工業的にはスプレードライヤーでの乾燥が好ましい。スプレードライヤーとは乾燥室、原料液噴霧部、熱風吸気・排気部、乾燥粉末回収部からなる熱風乾燥器のことである。好ましい噴霧乾燥条件は、触媒原料溶液をポンプを用いて供給し、ロータリーアトマイザー(遠心式噴霧器)、加圧ノズル、二流体ノズル(ガス式噴霧器)等により乾燥室内に噴霧する。噴霧された触媒原料溶液の液滴は、入口温度150〜500℃に制御された熱風と向流または並流に接触され溶媒を蒸発し、乾燥粉末として回収される。

- [0017] この様にして得た乾燥触媒前駆体を焼成する方法に特に制限はない。好ましくは、電気炉中で窒素等の不活性ガス及び／又は酸素含有ガスの流通下、400〜1000℃で0.5〜48時間焼成する。更に、活性種の分散性を良くするために、焼成前又は後に水蒸気で150〜500℃で0.5〜48時間処理しても良い。

後述の様に、本発明の方法における反応は、流動床反応形式で実施されるので、触媒原料溶液をスプレードライヤーを用いて乾燥し、成形された触媒前駆体を得、酸素含有ガスを流通させながら500〜800℃で1〜24時間焼成する方法が特に好ましい。

- [0018] 次に、本発明のアルコール及び／又はケトンを製造する方法における反応につき述べる。

本発明の方法における反応とは、水蒸気の存在下、気相で少なくとも1種のアルケンを含む原料を、分子状酸素を供給しない条件下で酸化物触媒と接触させて反応を行い、該アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応である。

反応の機構は明確ではないが、本発明者らは、まずアルケンと水蒸気との水和反応によりアルコールを生成し、次に生成したアルコールと酸化物触媒の格子酸素とが酸化的脱水素反応を起こして、ケトンを生成するものと推定している。

反応原料に含有されるアルケンは、好ましくは、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン(シス及び／又はトランス)、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、ヘプテン、オクテン、

シクロオクテン等が挙げられる。更に好ましくはプロピレン、1-ブテン、2-ブテン(シス及び又はトランス)、シクロヘキセンであり、特に好ましくは1-ブテン、2-ブテン(シス及び又はトランス)である。これらのアルケンは単独で用いても良いが、2種以上を混合して用いることもできる。

- [0019] 反応原料には、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、ブタンガス等の反応に不活性なガスを、希釈ガス、キャリアーガスとして混合、同伴させても良い。

反応器に供給する水蒸気量／反応器に供給するアルケン量(モル比)は、好ましくは反応速度の点から0.05以上、また効果の点から10.0以下であり、より好ましくは0.2〜5.0であり、特に好ましくは0.5〜2.0である。

反応器には分子状酸素を供給せず、酸化物触媒の格子酸素を主たる反応の酸素源として用いることができる。

- [0020] アルケン供給量の触媒量に対する比(重量空間速度(WHSV))に特に制限はない。好ましくは、 $0.01\text{--}10\text{Hr}^{-1}$ であり、より好ましくは $0.05\text{--}5\text{Hr}^{-1}$ であり、特に好ましくは $0.1\text{--}2\text{Hr}^{-1}$ である。

重量空間速度(WHSV)は以下の式で定義される。

$$\text{WHSV}(\text{Hr}^{-1}) = \text{アルケン供給量}(\text{Kg}/\text{Hr}) / \text{触媒量}(\text{Kg})$$

反応温度は原料により好ましい範囲が異なるが、一般には $130\text{--}500^{\circ}\text{C}$ が好ましい。より好ましくは、 $200\text{--}450^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは、 $230\text{--}350^{\circ}\text{C}$ である。反応圧力には特に制限はない。好ましくは $0.01\text{--}5\text{MPa}$ であり、より好ましくは $0.01\text{--}1\text{MPa}$ であり、更に好ましくは $0.03\text{--}0.5\text{MPa}$ であり、特に好ましくは $0.05\text{--}0.3\text{MPa}$ である。

- [0021] 本発明の方法に用いられる反応方式は、反応を流動床反応方式で行いながら、反応に供した触媒を再生器に連続的又は間欠的に抜き出し再生処理した後、該触媒の全部又は一部を連続的又は間欠的に流動床反応器に戻す操作を繰り返すいわゆる触媒循環方式で行う。触媒循環量は、反応の転化率が一定になるように決定する。好ましくは、反応器に戻る触媒量／反応器に供給するアルケン量(質量比)が0.5〜100の範囲であり、より好ましくは5〜100の範囲であり、特に好ましくは5〜70の

範囲である。

触媒再生は、触媒再生に必要な温度、時間で酸素ガス含有雰囲気下に再生処理を行う。再生温度は、好ましくは100～550℃の範囲であり、より好ましくは270～550℃の範囲であり、特に好ましくは270～500℃の範囲である。再生時間は、好ましくは1秒～10時間の範囲であり、より好ましくは10秒～10時間の範囲であり、特に好ましくは1分～1時間の範囲である。酸素ガス濃度は、好ましくは10容量ppm～100容量%の範囲であり、より好ましくは10容量ppm～21容量%の範囲である。触媒再生においては、反応により還元された触媒を再酸化し、活性を回復させると共に、触媒上に蓄積した炭素質物質を完全に除去せず、意図的にある程度の炭素質物質を触媒上に残した状態にすることで、更なる炭素質物質の生成を抑制し、目的物質の選択性を向上させる条件を上記範囲の組み合わせから選択することが好ましい。

[0022] 本発明の方法においては、再生器から反応器までの間にストリッパ一部を設け、上記の不活性ガスで再生器から反応器に輸送される触媒をストリッピングすることにより、再生器の酸素ガスが反応器内に持ち込まれることを低減できる。このストリッパ一部にN₂、炭酸ガス、水蒸気等の不活性ガスを流通し、再生器から反応器に輸送される触媒と向流又は並流に接触させる(この様な操作を「ストリッピング」、その操作が行われる場所を「ストリッパ」と定義する。)。反応器内への酸素ガスの混入は、過度な酸化による副生物を増加させ、目的生成物の選択率を低下させるため、再生器から反応器間にストリッパ一部を設けることは目的生成物の選択率を維持する上で、極めて有益な効果を持つ。

また、反応器から再生器間にもストリッパ一部を設けてよい。この箇所にもストリッパ一部を設けることによって、触媒に吸着又は触媒と同伴して再生器に輸送され、燃焼又は廃棄され損失となる原料のアルケンを減少させることができる。

図1は流動床反応器、再生器、ストリッパ一部(再生器から反応器までの間及び反応器から再生器までの間の両方に設けた場合)の概略図を示す。

[0023] ストリッパ一部の設け方や形状に特に制限はない。反応器や再生器と一体型であっても良いし、個別に設けても良い。一体型にする場合には、反応器や再生器から延ばされた部位を設け、そこに上記の不活性ガスを供給してストリッピングすることが

好ましい。

ストリッピングする条件に特に制限はない。不活性ガスの供給量／輸送する触媒質量(容量／質量比:1/kg)は、好ましくは0.1～1000であり、より好ましくは1～500であり、特に好ましくは1～200である。ストリッピング温度は好ましくは0～500℃であり、より好ましくは0～300℃であり、特に好ましくは5～200℃である。ストリッピング時間は好ましくは0.1秒～10Hrであり、より好ましくは1秒～5Hrであり、特に好ましくは30秒～1Hrである。触媒の流れと不活性ガスは向流に接触することが好ましい。

- [0024] 以上の様な反応により得られたアルコール及び／又はケトンを含有する反応混合物から、冷却、蒸留、抽出等の公知の回収、分離、精製操作により、アルコール及び／又はケトンを回収できる。未反応のアルケンについては反応混合物から分離後、必要に応じリサイクルして反応原料の一部として利用できる。

例えば、1-ブテン及び／又は2-ブテンからMEKを製造する場合には、反応混合物を冷却し、MEKと水蒸気を凝縮させる。これを気液分離した後、凝縮液からMEKを回収する。MEKを回収した後の酢酸等の副生物を含む回収水の全部又は一部は、再度水蒸気として反応器にリサイクルする。凝縮しなかったガス相は圧縮・冷却により、気相に同伴したMEKを液化・回収するとともに、未反応の1-ブテン及び／又は2-ブテンは必要に応じて炭酸ガス等の軽質ガスを分離し、全量または一部を再度反応器にリサイクルする。

- [0025] <実施例>

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。最初に、実施例及び比較例において使用した分析装置と分析条件を記す。

(反応ガス分析)

ガスクロマトグラフィー島津GC-17A、キャピラリーカラムSPB-1(φ0.25×60m)、INJ温度250℃、FID温度250℃、カラム温度40℃×10min、5℃/min昇温、200℃×8min保持

(反応ガス中二酸化炭素、一酸化炭素分析)

ガスクロマトグラフィー島津GC-8A、充填カラムPorapacQ(φ3×2m)及びMS-5

A ($\phi 3 \times 3\text{m}$) の並列カラム、INJ温度70℃、TCD温度70℃、カラム温度70℃保持
(触媒化学組成分析)

EPMA (Scanning Electron Microanalyzer) 日立製作所製 X-650

[0026] [参考例1] (触媒Aの調製)

塩化第二スズ5水塩9380gを純水60Lに溶解し、シリカ微粉末(商品名:日本アエロジル株式会社製アエロジル200V) 3040gを添加し、500rpmで攪拌しながら、8質量%アンモニア水をpHが5〜7になるまで添加し、シリカとスズ水酸化物との白色沈殿を得た。この白色沈殿をろ過後、純水で十分洗浄した。このケーキにモリブデン酸アンモニウム660gを純水12.7Lに溶解した水溶液を添加し、均一なスラリーとした後、濃硝酸を添加し、スラリーのpHを2〜4とした。このスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥し球形の成形体粉末を得た。得られた成形体粉末を電気炉中で空気雰囲気において650℃で1時間焼成した。この触媒Aの組成をEPMA組成分析装置にて分析したところ、 SnO_2 51質量%、 MoO_3 7%質量%、 SiO_2 42質量%であった。この触媒Aの $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$ 原子比は0.13であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

[0027] [参考例2] (触媒Bの調製)

参考例1とほぼ同様の方法で組成の異なる触媒Bを調製した。この触媒Bの組成は、 SnO_2 48質量%、 MoO_3 11%質量%、 SiO_2 41質量%であった。この触媒Bの $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$ 原子比は0.19であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

[0028] [参考例3] (触媒Cの調製)

参考例1とほぼ同様の方法で組成の異なる触媒Cを調製した。この触媒Cの組成は、 SnO_2 65質量%、 MoO_3 5%質量%、 SiO_2 30質量%であった。この触媒Cの $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$ 原子比は0.07であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

[0029] [参考例4] (触媒Dの調製)

参考例1とほぼ同様な方法で触媒Dを調製した。この触媒Dの組成は、 SnO_2 31質量%、 MoO_3 30%質量%、 SiO_2 39質量%であった。この触媒Dの $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$

原子比は0.50であり、成形粉末が塊を作り焼成が均一にできず、流動床触媒に不適であった。

このことから流動床触媒としては、 $\text{Mo}/(\text{Sn} + \text{Mo})$ は0.50未満が好ましい。

[0030] [参考例5] (触媒Eの調製)

塩化第二スズ5水塩の代わりに四塩化チタンを用いた以外は参考例1とほぼ同様の方法でTi及びMoの酸化物からなる触媒Eを調製した。この触媒Fの組成は、 TiO_2 44質量%、 MoO_3 17質量%、 SiO_2 39質量%であった。この触媒Fの $\text{Mo}/(\text{Ti} + \text{Mo})$ 原子比は0.18であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

[0031] [参考例6] (触媒Fの調製)

参考例1とほぼ同様の方法で組成の異なる触媒Fを調製した。この触媒Fの組成は、 SnO_2 46質量%、 MoO_3 16質量%、 SiO_2 38質量%であった。この触媒Bの $\text{Mo}/(\text{Sn} + \text{Mo})$ 原子比は0.29であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

[0032] [実施例1]

図1の様な流動床反応器と触媒再生器からなる反応装置に触媒Aを充填し、触媒Aを反応器と再生器間で循環させながら、反応及び触媒再生を連続的に行う触媒循環方式で流動床反応を実施した。この時、再生器と反応器間にストリッパ装置(内径 ϕ 20×長さ60)を設け、不活性ガスの供給量/輸送する触媒質量(容量/質量比:1/kg)を67で N_2 を供給し、反応器に戻る前の再生した触媒を150℃でストリッピングした。反応器には、1-ブテン/水蒸気/ N_2 = 20/50/30(容量比)の割合の原料を反応器の触媒量に対し、重量空間速度(WHSV) = 0.2Hr⁻¹で供給した。1-ブテンの供給量は25.6Nl/Hrであった。反応温度は250℃であった。再生器には空気と N_2 の混合ガスを供給した。上記反応を10時間行った。1Hr、3Hrでの反応成績を表1に示す。又、副生物については CO_x (CO_2 とCOの合計)の選択率を代表して記す。

[0033] 以下に表1に示された各性質値の定義を示す。全て炭素基準で示す。

$$\text{1-ブテンの転化率(\%)} = (\text{F} - \text{L}) / \text{F} \times 100$$

各成分の選択率(mol%) = $P / (F - L) \times 100$

F: フィードした1-ブテン量(Cmol)

L: 未反応の1-ブテン量(1-ブテンが異性化した2-ブテンの量を含む) (Cmol)

P: 生成した各成分量(Cmol)

1-ブテンの異性化反応の生成物である2-ブテンは原料として再使用できるため、未反応物として扱った。

MEK以外の副生物とは、 CO_2 、CO、アセトン、酢酸、ブチルアルコール、炭素数5以上のオリゴマー等である。

[0034] [比較例1]

ストリッパー部を設けず、再生器から抽出した触媒をそのまま反応器に戻した以外は実施例1とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を10時間行った。1Hr、3Hrでの反応成績を表1に示す。又、副生物については C_xO_x (CO_2 とCOの合計)の選択率を代表して記す。

[0035] [実施例2]

重量空間速度(WHSV) = 0.4Hr^{-1} で供給した以外は、実施例1とほぼ同様にストリッピングを行い、ほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を10時間行った。1Hr、3Hrでの反応成績を表1に示す。又、副生物については C_xO_x (CO_2 とCOの合計)の選択率を代表して記す。

[0036] [比較例2]

ストリッパー部を設けず、再生器から抽出した触媒をそのまま反応器に戻した以外は実施例2とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を10時間行った。1Hr、3Hrでの反応成績を表1に示す。又、副生物については C_xO_x (CO_2 とCOの合計)の選択率を代表して記す。

実施例1と比較例1の比較及び実施例2と比較例2の比較から、再生器から反応器間でストリッピングすることにより、目的生成物の選択率を向上できることが判る。

[0037] [実施例3]

触媒Bを用いた以外は実施例1とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を10時間行った。1Hr、3Hrでの反応成績を表1に示す。又、

副生物については CO_x (CO_2 と CO の合計)の選択率を代表して記す。

[0038] [実施例4]

触媒Cを用いた以外は実施例1とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を10時間行った。1Hr、3Hrでの反応成績を表1に示す。又、副生物については CO_x (CO_2 と CO の合計)の選択率を代表して記す。

[0039] [実施例5]

触媒Eを用いた以外は実施例1とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を10時間行った。1Hr、3Hrでの反応成績を表1に示す。又、副生物については CO_x (CO_2 と CO の合計)の選択率を代表して記す。

[0040] [実施例6]

触媒Fを用いた以外は実施例1とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を10時間行った。1Hr、3Hrでの反応成績を表1に示す。又、副生物については CO_x (CO_2 と CO の合計)の選択率を代表して記す。本実施例で用いた触媒はモリブデン含有率が他の実施例で用いた触媒のそれと比較して若干高くなっているが(本発明で規定する範囲内において)、この場合、目的物質であるMEKの選択率は優れた値を示しはするものの他の実施例の値と比較して若干低くなる。

[0041] ほかに触媒Aを用いて、原料のアルケンを1-ブテンからプロピレン、シクロヘキセンに変更して実施例と同様な反応を行っても、再生器と反応器間にストリッピング部を設けて、再生器から反応器に戻る触媒をストリッピングした場合、目的生成物の選択率を向上できることを認めた。

[0042] [表1]

	触媒	触媒組成 Mo/(Sn+Mo) (原子比)	WHSV (Hr ⁻¹)	再生器から 反応器間の ストリップング	反応時間	転化率 (%)	MEK 選択率 (%)	CO _x 選択率
実施例1	A	0.13	0.2	有	1Hr	14.9	94.0	0.8
					3Hr	16.0	94.5	0.4
比較例1	A	0.13	0.2	無	1Hr	11.8	89.0	2.2
					3Hr	11.3	88.8	2.6
実施例2	A	0.13	0.4	有	1Hr	10.0	97.2	0.2
					3Hr	9.0	93.2	0.3
比較例2	A	0.13	0.4	無	1Hr	8.9	84.9	2.4
					3Hr	8.8	80.3	2.0
実施例3	B	0.19	0.2	有	3Hr	16.0	94.0	0.3
実施例4	C	0.07	0.2	有	3Hr	13.5	94.0	0.1
実施例5	E	0.18 ^{*1}	0.2	有	3Hr	16.0	93.5 ^{*2}	0.3
実施例6	F	0.29	0.2	有	3Hr	14.0	90.5	0.8

*¹ : Mo / (Ti+Mo) (原子比) を示す。

*² : 実施例5に限り、MEKとブタノールの選択率の合計を示す。MEKとブタノールの選択率の比はほぼ1 : 1であった。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の製造方法は、気相で水蒸気存在下に酸化物触媒を用いて、少なくとも1種のアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応を、反応器と再生器間で触媒を循環する方式で行う場合に、目的生成物の選択率を向上させる効果がある。従って、それらの化合物の工業的な製造方法として有用である。

図面の簡単な説明

[0044] [図1]本発明の流動床反応器、再生器、ストリッパーの概略図である。

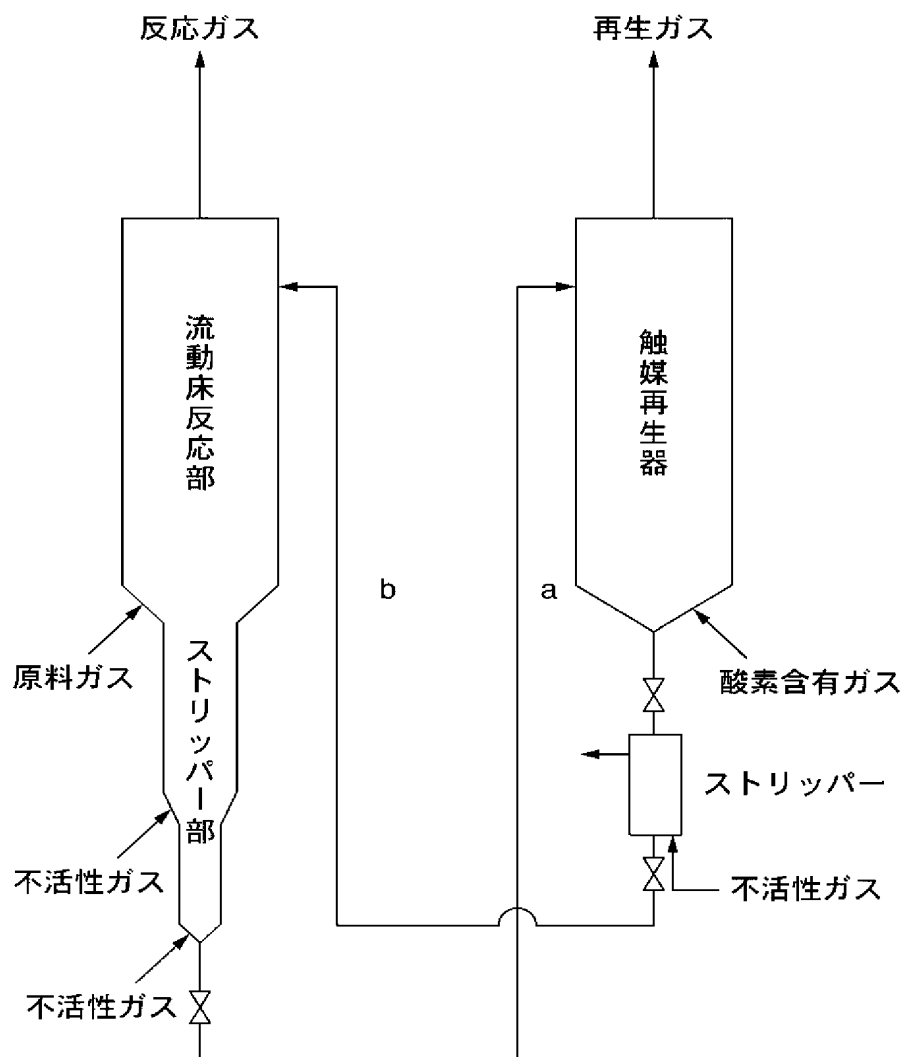
符号の説明

[0045] a 触媒拔出ライン
b 触媒リサイクルライン

請求の範囲

- [1] 水蒸気の存在下、少なくとも1種のアルケンを含む原料を気相で酸化物触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法であって、以下の(a)～(c)の要件を満たす上記方法：
- (a) 前記酸化物触媒がモリブデン及び／又はスズの酸化物を含むこと；
- (b) 前記反応を、分子状酸素を供給しない条件下で流動床反応器と再生器間で該触媒を循環させる方式で行うこと；及び
- (c) 前記再生器から前記反応器までの間に、ストリッパ部を設けること。
- [2] 更に、前記反応器から前記再生器までの間に、ストリッパ部を設ける、請求項1に記載の方法。
- [3] 前記少なくとも1種のアルケンが1-ブテン及び／又は2-ブテンである、請求項1又は2に記載の方法。
- [4] 前記酸化物触媒に含まれるモリブデンとスズの原子比 $X\{\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})\}$ ；ここでMoは該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、Snは該酸化物触媒中のスズの原子数である。}が、 $0 \leq X < 0.50$ の範囲である、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [5] 前記酸化物触媒に含まれるモリブデンとスズの原子比 $X\{\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})\}$ ；ここでMoは該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、Snは該酸化物触媒中のスズの原子数である。}が、 $0.01 \leq X \leq 0.24$ の範囲である、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C27/00, 29/04, 31/12, 45/27, 49/10, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C27/00, 29/00, 31/00, 45/00, 49/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 49-61112 A (Stamicarbon B.V.), 13 June, 1974 (13.06.74), Pages 1 to 2 & GB 1435784 A & US 3987104 A	1-5
A	JP 47-8046 B (STAMICARBON N.V.), 08 March, 1972 (08.03.72), Pages 1 to 2 & GB 1240858 A	1-5
A	JP 49-34652 B (STAMICARBON N.V.), 17 September, 1974 (17.09.74), Pages 1 to 2 & GB 1324717 A	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 April, 2005 (06.04.05)

Date of mailing of the international search report

26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-513845 A (Exxon Research & Engineering Co.), 14 May, 2002 (14.05.02), Pages 6 to 11 & WO 99/57225 A1 & US 6093867 A & EP 1112336 A1	1-5
A	JP 8-501019 A (Exxon Research & Engineering Co.), 06 February, 1996 (06.02.96), Pages 8 to 13, 21 to 24 & WO 94/5418 A1 & US 5756414 A & EP 671978 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C27/00, 29/04, 31/12, 45/27, 49/10, C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C27/00, 29/00, 31/00, 45/00, 49/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 49-61112 A(スタミカーボン・ビー・ベー)1974.06.13 第1-2頁 & GB 1435784 A & US 3987104 A	1-5
A	JP 47-8046 B(スタミカーボン・ナムローゼエ・フェンノートシヤ ップ)1972.03.08 第1-2頁 & GB 1240858 A	1-5
A	JP 49-34652 B(スタミカーボン・ナムローゼエ・フェンノートシ ヤップ)1974.09.17 第1-2頁 & GB 1324717 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

8318

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-513845 A(エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー)2002.05.14 第6-11 頁 & WO 99/57225 A1 & US 6093867 A & EP 1112336 A1	1-5
A	JP 8-501019 A(エクソンモービル・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)1996.02.06 第8-13,21-24 頁 & WO 94/5418 A1 & US 5756414 A & EP 671978 A1	1-5